

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/25184 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 69/732,
67/02, C08G 18/36

[DE/DE]; Reiderweg 1, 40764 Langenfeld (DE). ZAN-
DER, Lars [DE/DE]; Cäcilienstrasse 12, 40589 Düssel-
dorf (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Urdenbacher Acker
20a, 40593 Düsseldorf (DE). BEUER, Bernd [DE/DE];
An der Dorfstrasse 4, 40789 Monheim (DE). KNIPS,
Nicole [DE/DE]; Eisenstrasse 71, 40227 Düsseldorf (DE).
DÖBRICH, Peter [DE/DE]; Schützenstrasse 9, 40211
Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09312

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. September 2000 (23.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 563.6 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Lothar



(54) Title: TRANSESTERIFICATION POLYOLS FOR POLYURETHANE-PREPOLYMERS WITH SPECIFICALLY REGU-
LATED VISCOSITY

(54) Bezeichnung: UMESTERUNGSPOLYOLE FÜR POLYURETHAN-PREPOLYMERE MIT GEZIELT EINSTELLBARER
VISKOSITÄT

(57) Abstract: The invention relates to transesterification polyols which are produced from ricinus oil and native triglycerides that are free of OH-groups and which are suitable for use as polyols for producing polyurethane prepolymers. Conversion products of transesterification polyols of this type with polyisocyanates also have a low, constant viscosity in the form of solvent-free or water-free compositions. They are suitable for producing single or multiple component adhesives, sealants, casting compounds or coating agents.

(57) Zusammenfassung: Umesterungspolyole, hergestellt aus Ricinusöl und OH-gruppenfreien nativen Triglyceriden, eignen sich als Polyole zur Herstellung von Polyurethanprepolymeren. Derartige Umsetzungsprodukte von Umesterungspolyolen mit Polyisocyanaten weisen auch als lösungsmittelfreie bzw. wasserfreie Zusammensetzungen eine niedrige Viskosität und gleichbleibende Viskosität auf. Sie eignen sich zur Herstellung von ein- oder mehrkomponentigen Klebstoffen, Dichtstoffen, Vergussmassen oder Beschichtungsmitteln.

WO 01/25184 A1

"Umesterungspolyole für Polyurethan-Prepolymere mit gezielt einstellbarer Viskosität"

Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung von niedrigviskosen, im wesentlichen lösungsmittelfreien Polyurethan-Prepolymeren auf der Basis von Umesterungsprodukten des Ricinusöls.

Polyurethane werden wegen ihrer hohen spezifischen Haftung auf zahlreichen Materialien sowie der Flexibilität und Kältebeständigkeit seit Jahren als Klebstoffe, Dichtstoffe, Vergußmassen oder Beschichtungsmittel in ein- oder mehrkomponentiger Form angewendet. Ricinusöl als Polyol aus nachwachsenden Rohstoffen ist dabei ein ökologisch vorteilhafter Polyurethanrohstoff, unter anderem auch für die vorgenannten Einsatzgebiete.

Bereits sehr früh wurde für die Herstellung von Polyurethanbeschichtungen Ricinusöl mit Hydroxylzahlen von etwa 160 mg KOH/g als Polyol eingesetzt, vergleiche hierzu „Polyurethanes: Chemistry and Technology“ Part I (1962), Seiten 6, 9, 48 bis 54 aus der Reihe „High Polymers“, Vol 16.

Wegen seiner relativ hohen Hydroxylzahl und des niedrigen Molekulargewichtes ist das Ricinusöl jedoch als alleiniges Polyol für viele Einsatzgebiete nicht geeignet, weil die derart hergestellten ausgehärteten Polyurethanbindemittel mechanisch unbefriedigende Eigenschaften haben. Aus der GB 671368 sind dehydratisierte Öle des Ricinusöls mit Hydroxylzahlen zwischen etwa 17 und 40 bekannt, die auch bereits mehrfach zur Verwendung als Polyol in der Polyurethanchemie vorgeschlagen wurden.

...

So beschreibt die DE-A-4114022 die Verwendung von partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen zwischen 80 und 135 mg KOH/g als Reaktivbestandteil einer Polyolmischung unter Mitverwendung von weiteren 2-, 3- und/oder mehrwertigen Alkoholen. Es wird vorgeschlagen, diese Polyurethan-Zusammensetzungen als zweikomponentige lösungsmittelfreie Klebemassen oder Gießmassen einzusetzen. Über die Menge an dehydratisiertem Ricinusöl können die offene Zeit und die Topfzeit der Klebstoffe verlängert werden. Eine Lehre zur Herstellung niedrigviskoser, lösungsmittelfreier, lagerstabiler, einkomponentiger Polyurethan-Zusammensetzungen mit freien Isocyanatgruppen kann der Schrift nicht entnommen werden.

Die WO 95/23172 schlägt zur Herstellung niedrigviskoser, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreier Polyurethanklebstoffe mit guter Lagerstabilität die Verwendung von Polyolmischungen aus dehydratisiertem Ricinusöl, Polypropylenglykolen (Diolen) und bei Raumtemperatur flüssigen Monoalkoholen mit einer Hydroxylzahl unter 250 vor.

Die EP-A-709414 beschreibt die Verwendung von partiell dehydratisierten Ricinusölen als Polyolkomponente zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen und deren Verwendung als Beschichtungen. Es wird dabei gesagt, daß das partiell dehydratierte Ricinusöl als alleinige Polyolkomponente oder zu einem erheblichen Prozentsatz eingesetzt werden kann. Es wird weiterhin offenbart, daß die Verwendung von partiell dehydratisiertem Ricinusöl bei der Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen eine Erniedrigung der Prepolymerviskosität bewirkt. Niederviskose einkomponentige, im wesentlichen lösungsmittelfreie und nichtwässrige Polyurethanprepolymere werden in dieser Schrift nicht offenbart.

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein- oder mehrkomponentige reaktive Polyurethanzusammensetzungen auf der Basis von Ricinusöl-Derivaten bereitzustellen, die in reproduzierbarer Weise niedrige

Viskosität aufweisen, so daß sie sich besonders gut zur Verwendung als Klebstoffe, Dichtstoffe, Vergußmassen oder Beschichtungsmittel eignen. Dabei sollen die bekannt guten Eigenschaften von Polyurethan-Systemen auf der Basis von Ricinusöl wie gutes Haftverhalten auf zahlreichen Materialien, ausreichende Zug-, Zugscher- und Schälfestigkeit, gutes Abbindeverhalten sowie gute Lagerstabilität erhalten bleiben.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen, sie besteht im wesentlichen darin, als Polyol ein Umesterungsprodukt des Ricinusöls mit OH-gruppenfreien Triglyceriden zu verwenden.

Eine besonders bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanprepolymere sind feuchtigkeitshärtende Klebstoffe zur Anwendung bei Holzverklebungen und bei der Paneelherstellung. Bei den Paneelen wird ein Schaumschoff- oder Rockwoolkern bevorzugt mit Sperrholz, Span- und Faserplatten, Kunststoff- bzw. grundierten Metalldecksschichten verklebt.

Für diese Anwendungen werden in Abhängigkeit von Produktionsverfahren lösungsmittel- und wasserfreie Klebstoffe mit Viskositäten zwischen 1.000 und 15.000 mPa.s eingesetzt, bevorzugt sollen diese Klebstoffe Viskositäten zwischen 3.000 und 12.000 mPas haben. Mit Dehydratisierungspolyolen des Ricinusöls gemäß GB 671368, die Hydroxylzahlen aufweisen, wie sie in der DE-A-4406211 offenbart werden, lassen sich keine Prepolymere mit konstanter Viskosität herstellen. Mitunter entstehen beim Einsatz der Polyole gemäß DE-A-4406211 sogar trübe Produkte, die dann bei längerer Lagerzeit Phasentrennung oder andere Inhomogenitäten aufweisen. Die Dehydratisierung der Ricinusöle gemäß Stand der Technik findet dabei bei Temperaturen von über 230 °C in Gegenwart von Säurekatalysatoren statt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß durch Nebenreaktionen, beispielsweise durch Umesterungen, Polymerisation und Hydrolyse leicht Produkte mit vergleichsweise sehr hohen bzw. sehr niedrigen Molmassen entstehen können. Auch ist es eher schwierig, die Hydroxylzahl auf

...

einen sehr kleinen Spezifikationsbereich reproduzierbar einzugrenzen. Molmassenschwankungen führen jedoch insbesondere bei Polyurethanprepolymeren für einkomponentige Systeme zu starken Viskositätsveränderungen. Diese Viskositätsschwankungen rufen Probleme bei der Verarbeitung derartiger Produkte hervor. OH-Zahlschwankungen führen, insbesondere bei zweikomponentigen Polyurethansystemen, zu Reaktivitäts- und Festigkeitsveränderungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung derartig umgeesterter Ricinusöle unter Verwendung von Ricinusöl und im Wesentlichen OH-gruppenfreien nativen Triglyceriden. Obwohl für die OH-gruppenfreien Öle eine Vielzahl von nativen Ölen eingesetzt werden können, sind das Rapsöl, das Sonnenblumenöl oder das Sojaöl besonders bevorzugt einsetzbare Öle. Durch die Vorgabe des Mischungsverhältnisses von Ricinusöl zu dem oder den OH-gruppenfreien Ölen kann die OH-Zahl genau vorbestimmt werden. Besonders überraschend ist dabei, daß sich bei der erfindungsgemäß Umesterungsreaktion nicht wie bei der Dehydratisierung Moleküle mit stark abweichenden höheren oder niedrigeren Molmassen bilden. Dies ist besonders vorteilhaft, weil dadurch gemäß dem vorgegebenen Ziel eine sehr hohe Viskositätskonstanz gepaart mit einer OH-Zahl in einem engen Spezifikationsfenster erzielbar wird.

Erfindungsgemäß hergestellte Ricinusölprodukte weisen Hydroxylzahlen von kleiner 160 mg KOH/g gemäß DIN 53240 auf. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt dabei zwischen 20 und 130, ganz besonders bevorzugt sind Werte zwischen 30 und 100 mg KOH/g. Dabei haben diese Polyole eine mittlere Funktionalität zwischen etwa 0,3 und 3.

Ein weiterer Vorteil ist, daß sich nach dem erfindungsgemäß Verfahren reproduzierbar klare Prepolymere mit definierten Viskositätsbereich herstellen lassen. Dabei kann der Bereich der Viskosität des Polyurethan-Prepolymers durch

die Funktionalität bzw. OH-Zahl des Umesterungspolyols, die Funktionalität des eingesetzten Polyisocyanats sowie das Verhältnis von Polyisocyanat zu Umesterungspolyol festgelegt werden.

Als Umesterungskatalysatoren eignen sich im Prinzip alle aus der organischen Chemie bekannten Veresterungs- bzw. Umesterungskatalysatoren, wie z.B. saure Katalysatoren, Organozinnverbindungen, Organotitanate und insbesondere Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide. Ganz besonders bevorzugt wird dabei Lithiumhydroxid, da sich überraschenderweise gezeigt hat, daß dieser Umesterungskatalysator in dem Polyol bei der Herstellung des Polyurethanprepolymers verbleiben kann ohne die Lagerstabilität des Polyurethanprepolymers negativ zu beeinflussen.

Obwohl die erfindungsgemäßen Polyurethanprepolymere bevorzugt auf der Basis der Dehydratisierungspolyols als alleinigem Polyol aufgebaut sind, können weitere in der Polyurethanchemie bekannte di- oder trifunktionelle Polyole eingesetzt werden z.B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetraethylenglykole, Polybutylenglykole und/oder deren Copolymeren sowie Polyesterpolyole auf der Basis aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und niedermolekularen Di- oder Triolen, weiterhin können auch hydroxyfunktionelle Polycaprolactone mit verwendet werden.

Beispiele für derartige mitzuwendende Polyole sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglykole im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 3000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole, die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichtsbereich der Polytetramethylenglykole zwischen 200 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 4000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder Dimerfettsäure mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Dimerfettalkohol, Glyzerin oder Trimethylolpropan hergestellt werden können. Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt. Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiele (Fa. Henkel). Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Im Prinzip sind als Polyisocyanate alle in der Polyurethanchemie bekannten und industriell gefertigten Polyisocyanate einsetzbar, besonders bevorzugt sind jedoch flüssige Produkte des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanates (MDI). Prinzipiell kann auch das feste Rein-MDI eingesetzt werden, auch mit diesem werden niedrigviskose Prepolymere erhalten. Dessen Einsatz schließt aber zusätzliche Reaktionsschritte vor der Prepolymerbildung ein, insbesondere das Aufschmelzen des festen MDI, außerdem weist dieses einen signifikant höheren Preis als das sogenannte „Roh-MDI“ auf. Es ist ebenfalls wenig sinnvoll, flüssige MDI-Qualitäten mit hohem Anteil an 2,4'-Isomeren zu verwenden, wie sie in der DE-A-4236562 vorgeschlagen werden. Die Verwendung des 2,4'-Isomeren des MDI bewirkt zwar ebenfalls niedrige Viskositäten der derartig hergestellten

Prepolymeren. Es resultieren jedoch bei derartigen Klebstoffen auch niedrige Festigkeiten der Verklebung. Erfindungsgemäß läßt sich daher mit besonders großem Vorteil das sogenannte Roh-MDI einsetzen. Dieses technische MDI besteht hauptsächlich aus einem Gemisch von Homologen und Isomeren des 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanats und hat in der Regel eine Isocyanatfunktionalität oberhalb von 2, nämlich etwa 2,2 bis 2,7.

Zur Herstellung des Polyurethan-Prepolymeren mit freien Isocyanatgruppen wird dabei das Umesterungspolyol oder dessen Mischung mit weiteren Polyolen mit dem Polyisocyanat so umgesetzt, daß ein stöchiometrischer Überschuß an Isocyanatgruppen gegenüber Hydroxylgruppen besteht. Dieser stöchiometrische Überschuß der Isocyanatgruppen liegt im Bereich zwischen 1,3 und 7, vorzugsweise zwischen 2 und 5. Zur Prepolymerbildung kann dabei in an sich bekannter Weise ein üblicher Polyurethanskatalysator hinzugefügt werden.

Beispiele für derartige Katalysatoren sind solche, die insbesondere die Isocyanat/Polyol- und die Isocyanat/Wasser-Reaktion katalysieren können: metallorganische Verbindungen wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat oder starke Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate verwendet werden. Eine bevorzugte Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-zinn(IV)-carboxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenylessigsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure sowie 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Konkrete Verbindungen sind Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetat, -maleat, -bis(2-ethylhexoat), -dilaurat, Tributylzinnacetat, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinndilaurat und Bis(β -acetyl-ethyl)zinndilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind bevorzugt brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dio-

tylzinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinndidodecylthiolat, Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Butyl- und Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl- und Octylzinntris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$, wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)-zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) und Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat).

Zusätzlich geeignet sind auch aliphatische tertiäre Amine insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen. Konkret genannt seien:

Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Dietanolhexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan(Dabco), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorphin DB, BAYER), Bis-dimethylaminoether (Calalyst A I, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin.

Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Für die Vernetzung des Polyurethangerüstes zweikomponentiger Systeme kann auch die Trimerisierungsreaktion der Isocyanatgruppen mit sich selbst bzw. mit Urethan- und Harnstoffgruppen zu Allophanat- bzw. Biuret-Gruppen genutzt werden. Hierzu können Trimerisierungskatalysatoren verwendet werden. Als Trimerisierungs-Katalysator sei DABCO TMR-2 usw. der Fa. Air Products genannt, wobei es sich um in Ethylenglykol gelöste quaternäre Ammoniumsalze handelt.

Die Vorteile der erfindungsgemäß besonders bevorzugten Prepolymeren auf der Basis von Rohprodukten des MDI und Umesterungspolyolen von Ricinusöl sind:

- Die Herstellung des Prepolymers ist ohne zusätzliche Erwärmung möglich.
- Das Prepolymer weist eine sehr gute Lagerbeständigkeit bei Abwesenheit von Feuchtigkeit auf.
- Es wird eine hohe Klebefestigkeit bei sehr guter Hydrolysebeständigkeit der Verklebung erzielt.
- Die Produkte weisen einen schwächeren Geruch auf als Produkte die bei hohen Temperaturen von 100 °C und höher hergestellt wurden.
- Infolge der Abwesenheit von Lösungsmitteln haben die Prepolymeren einen geringeren Eigengeruch als lösungsmittelhaltige Produkte.
- Sie weisen ein geringeres toxisches Potential als Produkte aus rein-MDI auf, da das roh-MDI einen signifikanten Anteil an höher funktionellen tri- und mehrkernigen Homologen des MDI aufweist, somit weisen diese Prepolymeren einen geringeren Anteil an monomerem (2-kernigen) MDI auf.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe, Dichtstoffe, Vergußmassen und Beschichtungsmittel enthalten in der Regel neben den vorgenannten Bindemittelbestandteilen noch einen signifikanten Anteil an Füllstoffen. Als Füllstoffe können dabei neben den in der Polyurethanchemie üblich Füllstoffen

wie Calciumcarbonat in Form gefällter oder gemahlener Kreiden oder als Kalksteinmehl auch Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Bariumsulfat (Schwerspat), Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat auch Quarzsand, getrockneter Steinschleifschlaum, Holzspäne, Cellulose-Fasern, Schaumstoffabfälle, Gummimehl, Gummischnitzel, Schaumglasgranulat oder gemahlenes Glas eingesetzt werden. Der Füllstoffanteil richtet sich dabei nach dem Anwendungszweck, er kann bis zu 85 Gew.% des Polyurethanbindemittels ausmachen. Bei hohen Wassergehalten der Füllstoffe kann es notwendig sein, diese in bekannter Weise vor dem Vermischen mit den Prepolymeren zu trocknen.

Die Erfindung soll nun anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellt. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen Gewichts-% bzw. Gewichtsteile bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Dehydratisiertes Ricinusöl mit OH-Zahl 60

1000 kg Ricinusöl wurden in einem Rührkessel vorgelegt, mit 5 kg phosphoriger Säure versetzt und unter Vakuum (15 – 20 Torr) 6 – 8 Stunden auf 240°C erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte über Vergleich mit dem Brechungsindex des spezifikationsgerechten Produktes und über OH-Zahlbestimmung. Bei Erreichen der geforderten OH-Zahl wurde schnell abgekühlt und das Produkt als hellgelbe Flüssigkeit abgefüllt.

Produktparameter:	OH-Zahl	~ 65 mg KOH/g
	Säurezahl	< 2,0 mg KOH/g
	Verseifungszahl	~ 190 mg KOH/g
	Jodzahl	~ 120 g J/100g

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**Umgeestertes Ricinusöl mit OH-Zahl 60**

In einen trockenen Rührbehälter wurden 647 kg Rapsöl Raffinat (Rapsöl Raffinat erucaarm) und 380 kg Ricinusöl gefiltert als vorgewärmte Produkte (75°C) gemischt und anschließend mit 185 g LiOH * H₂O versetzt. Der Reaktionsansatz wurde dreimal mit Stickstoff gespült und schließlich unter Rühren auf 240°C erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte über Vergleich mit dem Brechungsindex des spezifikationsgerechten Produktes. Bei Erreichen des gewünschten Berechnungsindex wurde schnell abgekühlt und das Produkt als hellgelbe Flüssigkeit abgefüllt.

Produktparameter:	OH-Zahl	~ 65 mg KOH/g
	Säurezahl	< 2,0 mg KOH/g
	Verseifungszahl	~ 190 mg KOH/g
	Jodzahl	~ 100 g J/100 g

Die 3 Abbildungen gemäß Fig. 1 zeigen einen Vergleich der Gelpermeationschromatogramme des Dehydratisierungs- und des Umesterungspolyols mit Ricinusöl. Es ist deutlich zu sehen, daß das Umesterungspolyol wesentlich weniger höher- und niedrigermolekulare Anteile als das Dehydratisierungspolyol aufweist. Das Gelpermeationschromatogramm des Umesterungspolyols unterscheidet sich folglich auch nicht so stark wie das des Dehydratisierungspolyols vom Ricinusölchromatogramm.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

In einem Reaktor wurden unter Inertgas 380 kg Roh-MDI mit einer Viskosität von 280 mPas bei 20°C vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren dehydratisiertes

12

Ricinusöl gemäß Beispiel 1 mit einer OH-Zahl von 63 mgKOH/g gegeben. Die Menge dieses Produktes betrug 227 kg. Anschließend erfolgte nacheinander die Zugabe von 0,5 kg Dibutylzinnndilaurat und 0,65 kg DABCO 33 LV zu dem stark gerührten Produkt. Nachdem die Temperatur der Mischung nicht mehr anstieg, wurden 389 kg Polypropylenglykol mit einer Molmasse von ca. 4000 zugegeben. Zuletzt erfolgte Zugabe von 0,5 kg Benzoylchlorid, und es wurde noch 10 Minuten gerührt.

Das hergestellte Prepolymer hatte eine braune Farbe und war leicht trüb. Die Viskosität des Produktes lag bei 18500 mPas und der NCO-Gehalt bei 10,0%.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

Das dehydratisierte Ricinusöl des Beispiels 3 wurde durch ein Umesterungspolyol gemäß Beispiel 2 mit einer OH-Zahl von 61 mg KOH/g ersetzt. Die übrigen Produkte und der Herstellungsprozeß unterschieden sich nicht vom Beispiel 3.

Dieses Prepolymer war braun und nicht trüb. Die Viskosität lag bei 7100 mPas und der NCO-Gehalt bei 10,2%.

Patentansprüche

...

1. Polyol, hergestellt durch Umesterung von Mischungen aus Ricinusöl und nativen, im Wesentlichen OH-Gruppen freien Triglyceriden, ausgewählt aus Rapsöl, Sonnenblumenöl, Öl der Neuen Sonnenblume, Sojaöl oder deren Mischungen.
2. Polyol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Umesterungsprodukt eine OH-Zahl von kleiner als 160 mg KOH/g gemäß DIN 53240 aufweist.
3. Polyol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Umesterungskatalysator ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid zur Umesterung verwendet wurde.
4. Niedrigviskose, im Wesentlichen lösungsmittelfreie Polyurethan-Zusammensetzungen mit reaktiven Isocyanatgruppen erhältlich durch Umsetzung von Polyolen nach Anspruch 1 bis 3, wobei der stöchiometrische Überschuß der Isocyanatgruppen gegenüber der Summe der Hydroxylgruppen 1,3:1 bis 7:1 beträgt.
5. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Polyole di- oder trifunktionelle Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polytetraethylenglycole, Polybutylenglycole und/oder deren Copolymeren und/oder Polyesterpolyole und/oder Polycaprolactone mitverwendet werden.
6. Verwendung der Polyurethan-Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 5 ggf. unter Mitverwendung von Weichmachern, Füllstoffen, Rheologiehilfsmitteln, Pigmenten, Alterungsschutzmitteln und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen als ein- oder mehrkomponentige Klebstoffe, Dichtstoffe, Vergußmassen oder Beschichtungsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 00/09312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C69/732 C07C67/02 C08G18/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 5 986 119 A (ANTHONY J. O'LENICK JR.) 16 November 1999 (1999-11-16) column 2, line 58 -column 3, line 17 column 4, line 4 -column 5, line 16 column 11, line 46 -column 12, line 4 column 12; examples 41,66 column 17; examples 151-175 column 18; claims ----	1
X	US 4 680 203 A (HIROHISA MAKI) 14 July 1987 (1987-07-14) column 2, line 25 - line 30 column 12 -column 13; example 12 column 13 -column 14; claims -----	1,2,4-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09312

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5986119	A	16-11-1999	US	6013818 A		11-01-2000
US 4680203	A	14-07-1987	JP	1829706 C		15-03-1994
			JP	4065031 B		16-10-1992
			JP	61261282 A		19-11-1986
			JP	2096535 C		02-10-1996
			JP	6081821 B		19-10-1994
			JP	61268769 A		28-11-1986
			JP	61278570 A		09-12-1986
			JP	62030159 A		09-02-1987
			CA	1290631 A		15-10-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09312

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C69/732 C07C67/02 C08G18/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	US 5 986 119 A (ANTHONY J. O'LENICK JR.) 16. November 1999 (1999-11-16) Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 17 Spalte 4, Zeile 4 - Spalte 5, Zeile 16 Spalte 11, Zeile 46 - Spalte 12, Zeile 4 Spalte 12; Beispiele 41,66 Spalte 17; Beispiele 151-175 Spalte 18; Ansprüche ----	1
X	US 4 680 203 A (HIROHISA MAKI) 14. Juli 1987 (1987-07-14) Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 30 Spalte 12 - Spalte 13; Beispiel 12 Spalte 13 - Spalte 14; Ansprüche -----	1,2,4-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Januar 2001	17/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kinzinger, J
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5986119	A	16-11-1999	US	6013818	A	11-01-2000
US 4680203	A	14-07-1987	JP	1829706	C	15-03-1994
			JP	4065031	B	16-10-1992
			JP	61261282	A	19-11-1986
			JP	2096535	C	02-10-1996
			JP	6081821	B	19-10-1994
			JP	61268769	A	28-11-1986
			JP	61278570	A	09-12-1986
			JP	62030159	A	09-02-1987
			CA	1290631	A	15-10-1991

Transesterification Polyols for Polyurethane Prepolymers with Specifically Regulated Viscosity

This invention relates to the production and use of low-viscosity, substantially solventless polyurethane prepolymers based on transesterification products of castor oil.

Polyurethanes in one-component or multicomponent form have long been used as adhesives, sealants, encapsulating compounds and coating compositions by virtue of their high specific adhesion to numerous materials and their flexibility and resistance to low temperatures. Castor oil as a polyol from renewable raw materials is an ecologically favorable polyurethane raw material - *inter alia* for the above-mentioned applications.

Castor oil with hydroxyl values of about 160 mg KOH/g was used as polyol component for the production of polyurethane coatings at a very early stage, cf. "**Polyurethanes: Chemistry and Technology**", Part 1 (1962), pages 6, 9, 48 to 54 from the series "**High Polymers**" Vol. 16.

However, on account of its relatively high hydroxyl value and its low molecular weight, castor oil cannot be used on its own as polyol component for many applications because the cured polyurethane binders thus produced show mechanically unsatisfactory properties. **GB 671,368** describes dehydrated oils of castor oil with hydroxyl values of about 17 to 40 which have already been repeatedly proposed for use as polyol component in polyurethane chemistry.

Thus, **DE-A-4114022** describes the use of partly dehydrated castor oils with hydroxyl values of 80 to 135 mg KOH/g as a reactive constituent of a polyol mixture in conjunction with other di-, tri- and/or polyhydric alcohols. It is proposed to use these polyurethane compositions as two-component solventless adhesives or casting compounds. The open time and pot life of the adhesives can be extended through the quantity of dehydrated castor

oil used. The document in question does not contain any teaching as to the production of low-viscosity, solventless, storage-stable, one-component polyurethane compositions containing free isocyanate groups.

WO 95/23172 proposes the use of polyol mixtures of dehydrated castor oil, polypropylene glycols (diols) and monoalcohols liquid at room temperature with a hydroxyl value below 250 for the production of low-viscosity, at least predominantly solventless polyurethane adhesives with high stability in storage.

EP-A-709414 describes the use of partly dehydrated castor oils as polyol component for the production of aqueous polyurethane dispersions and their use as coatings. It is mentioned that the partly dehydrated castor oil may be used exclusively or to a large extent as polyol component. It is also disclosed that the use of partly dehydrated castor oil in the production of aqueous polyurethane dispersions reduces the viscosity of the prepolymer. Low-viscosity, one-component, substantially solventless and nonaqueous polyurethane prepolymers are not disclosed in this document.

The main problem addressed by the present invention was to provide one-component or multicomponent polyurethane compositions based on castor oil derivatives which would reproducibly have low viscosities so that they would be particularly suitable for use as adhesives, sealants, encapsulating compounds or coating compositions. At the same time, the well-known favorable properties of polyurethane systems based on castor oil, such as good adhesion to numerous materials, satisfactory tensile, tensile shear and peel strengths, good setting behavior and high stability in storage, would be maintained.

The solution to this problem as provided by the invention is defined in the claims and consists essentially in the use of a transesterification product of castor oil with OH-free triglycerides as polyol component.

A particularly preferred use of the polyurethane prepolymers produced in accordance with the invention are moisture-curing adhesives

for use in the bonding of wood and in the production of wainscoting. In wainscots, a foam or rockwool core is preferably bonded to plywood, chipboard and fiberboard, plastic or primed metal outer layers.

Solvent- and water-free adhesives with viscosities of 1,000 to 15,000
5 mPa.s - depending on the production process - are used for these applications. These adhesives should preferably have viscosities of 3,000 to 12,000 mPa.s. Prepolymers with a constant viscosity cannot be produced with dehydration polyols of castor oil according to GB 671,368 which have the hydroxyl values disclosed in **DE-A-4406211**. Sometimes
10 even cloudy products are formed where the polyols according to DE-A-4406211 are used and, in the event of prolonged storage, undergo phase separation or show other inhomogeneities. The dehydration of castor oils in accordance with the prior art takes place at temperatures above 230°C in the presence of acid catalysts. This process has the disadvantage that
15 products with comparatively very high or very low molecular weights are formed by secondary reactions, for example by transesterification, polymerization and hydrolysis reactions. It is also difficult reproducibly to restrict the hydroxyl value to a very narrow specification range. Unfortunately, variations in molecular weight lead to marked changes in
20 viscosity, particularly in the case of polyurethane prepolymers for one-component systems. These variations in viscosity give rise to problems in the processing of such products. Variations in OH value lead to changes in reactivity and strength, particularly in the case of two-component polyurethane systems.

25 The present invention also relates to the production of correspondingly transesterified castor oils using castor oil and substantially OH-free native triglycerides. Although a number of native oils may be used for the OH-free oils, rapeseed oil, sunflower oil and soybean oil are particularly preferred oils. The OH value can be precisely determined in
30 advance through the mixing ratio of castor oil to the OH-free oil(s). It is

particularly surprising that, in contrast to dehydration, molecules with significantly differing, relatively high or relatively low molecular weights are not formed in the transesterification reaction according to the invention. This is particularly advantageous because a very constant viscosity 5 coupled with an OH value in a narrow specification window can be obtained in this way exactly as intended.

Castor oil products produced in accordance with the invention have hydroxyl values of less than 160 mg KOH/g to **DIN 53240**. A particularly preferred range is between 20 and 130 mg KOH/g, values of 30 to 100 mg 10 KOH/g being most particularly preferred. Such polyols have an average functionality of about 0.3 to 3.

Another advantage is that clear prepolymers with a defined viscosity range can be reproducibly obtained by the process according to the invention. The viscosity range of the polyurethane prepolymer can be 15 established through the functionality or OH value of the transesterification polyol, the functionality of the polyisocyanate used and the ratio of polyisocyanate to transesterification polyol.

In principle, suitable transesterification catalysts are any esterification or transesterification catalysts known from organic chemistry 20 such as, for example, acidic catalysts, organotin compounds, organotitanates and, in particular, alkali metal and alkaline earth metal hydroxides. Lithium hydroxide is most particularly preferred because it has surprisingly been found that this transesterification catalyst may remain in the polyol during the production of the polyurethane prepolymer without 25 any adverse effect on the storage stability thereof.

Although the polyurethane prepolymers according to the invention are preferably based on the dehydration polyol as sole polyol, other di- or trifunctional polyols known in polyurethane chemistry may be used, including for example polyethylene glycols, polypropylene glycols, 30 polytetraethylene glycols, polybutylene glycols and/or copolymers thereof

and polyester polyols based on aliphatic or aromatic dicarboxylic acids and low molecular weight diols or triols. Hydroxyfunctional polycaprolactones may also be used.

Examples of these other polyols are difunctional and/or trifunctional
5 polypropylene glycols with molecular weights in the range from 200 to 6,000 and preferably in the range from 400 to 3000. Statistical and/or block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide may also be used. Another group of polyethers preferably used are the polytetramethylene glycols which are produced, for example, by the acidic polymerization of
10 tetrahydrofuran, the polytetramethylene glycols having molecular weights in the range from 200 to 6,000 and preferably in the range from 400 to 4,000.

Other suitable polyols are the liquid polyesters which may be obtained by condensation of dicarboxylic or tricarboxylic acids such as, for example, adipic acid, sebacic acid, glutaric acid, azelaic acid, suberic acid,
15 3,3-dimethylglutaric acid, terephthalic acid, isophthalic acid, hexahydrophthalic acid or dimer fatty acid, with low molecular weight diols or triols such as, for example, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, decane-1,10-diol, dimer fatty alcohol, glycerol or trimethylol propane.
20 Another group of polyols suitable for use in accordance with the invention are the polyesters based on ϵ -caprolactone which are also known as "polycaprolactones". However, polyester polyols of oleochemical origin may also be used. Oleochemical polyester polyols may be obtained, for example, by complete ring opening of epoxidized triglycerides of a fatty
25 mixture containing at least partly olefinically unsaturated fatty acids with one or more alcohols containing 1 to 12 carbon atoms and subsequent partial transesterification of the triglyceride derivatives to form alkyl ester polyols with 1 to 12 carbon atoms in the alkyl group. Other suitable polyols are polycarbonate polyols and dimer diols (Henkel KGaA). The
30 hydroxyfunctional polybutadienes known, for example, by the commercial

name of "Poly-bd" may also be used as polyols for the compositions according to the invention.

In principle, any of the industrially produced polyisocyanates known in polyurethane chemistry may be used as polyisocyanates although liquid products of 4,4'-dimethylmethane diisocyanate (MDI) are particularly preferred. In principle, solid pure MDI may also be used. Low-viscosity prepolymers can also be obtained with solid pure MDI although its use does involve additional reaction steps before formation of the prepolymer, more particularly melting of the solid MDI. In addition, solid MDI is far more expensive than the so-called "crude MDI". Also, there is little point in using liquid MDI types with a high percentage of 2,4'-isomer, as proposed in **DE-A-4236562**. Although the use of the 2,4'-isomer also leads to low viscosities of the correspondingly produced prepolymers, low bond strengths are also obtained with such adhesives. According to the invention, therefore, so-called crude MDI may be used with considerable advantage. This technical MDI consists mainly of a mixture of homologs and isomers of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and generally has an isocyanate functionality above 2, namely about 2.2 to 2.7.

To produce the polyurethane prepolymer containing free isocyanate groups, the transesterification polyol or a mixture thereof with other polyols is reacted with the polyisocyanate in such a way that there is a stoichiometric excess of isocyanate groups over hydroxyl groups. This stoichiometric excess of isocyanate groups is between 1.3 and 7 and preferably between 2 and 5. A typical polyurethane catalyst may be added in known manner for the prepolymer-forming reaction.

Examples of such catalysts are those which are capable in particular of catalyzing the isocyanate/polyol and the isocyanate/water reaction: organometallic catalysts, such as tin(II) salts of carboxylic acids, for example tin(II) acetate, ethylhexoate and diethylhexoate, or strong bases, such as alkali metal hydroxides, alcoholates and phenolates. A preferred

class of compounds are the dialkyltin(IV) carboxylates. The carboxylic acids contain 2, preferably at least 10 and more particularly 14 to 32 carbon atoms. Dicarboxylic acids may also be used. The following are expressly mentioned as acids: adipic acid, maleic acid, fumaric acid, malonic acid,

5 succinic acid, pimelic acid, terephthalic acid, phenylacetic acid, benzoic acid, acetic acid, propionic acid and 2-ethylhexanoic, caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic and stearic acid. Actual compounds are dibutyl

and dioctyl tin diacetate, maleate, bis-(2-ethylhexoate), dilaurate, tributyl tin acetate, bis-(β -methoxycarbonylethyl)-tin dilaurate and bis-(β -acetylethyl)-

10 tin dilaurate. Tin oxides and sulfides and thiolates may also be used with advantage. Actual compounds are bis-(tributyltin)-oxide, bis-(trioctyltin)-

oxide, dibutyl and dioctyl tin bis-(2-ethylhexylthiolate), dibutyl and dioctyl tin didodecyl thiolate, bis-(β -methoxycarbonylethyl)-tin didodecyl thiolate, bis-(β -

acetylethyl)-tin-bis-(2-ethylhexylthiolate), dibutyl and dioctyl tin didodecyl thiolate, butyl and octyl tin tris-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate), dibutyl and

dioctyl tin bis-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate), tributyl and trioctyl tin-(thioglycolic acid-2-ethyl hexoate) and butyl and octyl tin tris-(thioethylene-

glycol-2-ethylhexoate), dibutyl and dioctyl tin bis-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate), tributyl and trioctyl tin-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate)

15 with the general formula $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$, where R is a C₄₋₈ alkyl group, bis-(β -methoxycarbonylethyl)-tin-bis-(thioethyleneglycol-2-

ethylhexoate), bis-(β -methoxycarbonylethyl)-tin-bis-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate), bis-(β -acetylethyl)-tin-bis-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate)

20 and bis-(β -acetylethyl)-tin-bis-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate).

25 Other suitable catalysts are aliphatic tertiary amines, more particularly with a cyclic structure. Among the tertiary amines, those which additionally contain isocyanate-reactive groups, more particularly hydroxyl and/or amino groups, are also suitable. Specific examples of such tertiary

amines are dimethyl monoethanolamine, diethyl monoethanolamine, methyl ethyl monoethanolamine, triethanolamine, trimethanolamine,

30

tripropanolamine, tributanolamine, trihexanolamine, tripentanolamine, tricyclohexanolamine, diethanol methyl amine, diethanol ethyl amine, diethanol propyl amine, diethanol butyl amine, diethanol pentyl amine, diethanol hexyl amine, diethanol cyclohexyl amine, diethanol phenyl amine

5 and ethoxylation and propoxylation products thereof, diazabicyclooctane (Dabco), triethyl amine, dimethyl benzyl amine (Desmopanid DB, BAYER AG), bis-dimethylaminoethyl ether (Catalyst A 1, UCC), tetramethyl guanidine, bis-dimethylaminomethylphenol, 2,2'-dimorpholinodiethyl ether, 2-(2-dimethylaminoethoxy)-ethanol, 2-dimethylaminoethyl-3-dimethyl-
10 aminopropyl ether, bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N,N-dimethyl piperazine, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-tetramethylbutane-1,3-diamine, N,N,N,N-tetramethylpropane-1,3-diamine and N,N,N,N-tetramethylhexane-1,6-diamine.

15 The catalysts may also be present in oligomerized or polymerized form, for example as N-methylated polyethylene imine.

The polyurethane skeleton of two-component systems may also be crosslinked by trimerization of the isocyanate groups on their own or with urethane and urea groups to form allophanate or biuret groups.

20 Trimerization catalysts may be used for this purpose. DABCO, TMR-2 etc. (Air Products), which are quaternary ammonium salts dissolved in ethyl glycol, are mentioned as trimerization catalysts.

The advantages of the particularly preferred prepolymers according to the invention based on crude products of MDI and transesterification 25 polyols of castor oil are as follows:

- Production of the prepolymer is possible without additional heating.
- The prepolymer has very high stability in storage in the absence of moisture.
- High bond strengths are achieved and the bonds show very good hydrolysis stability.

30

- The products have a weaker odor than products produced at high temperatures of 100°C and higher.
 - By virtue of the absence of solvents, the prepolymers have a weaker odor than solvent-containing products.
- 5 • They have a lower toxic potential than products of pure MDI because crude MDI has a significantly higher percentage of relatively high functionality trinuclear and polynuclear MDI homologs so that the prepolymers have a lower percentage of monomeric (binuclear) MDI.

10

Besides the binder constituents mentioned above, the adhesives, sealants, encapsulating compounds and coating compositions according to the invention generally contain a significant percentage of fillers. Apart from the fillers widely used in polyurethane chemistry, such as calcium carbonate in the form of precipitated or ground chalks or as limestone powder, suitable fillers are dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), barium sulfate (heavy spar), aluminium oxide, hydrous aluminium oxide and quartz sand, dried ground stone foam, wood chips, cellulose fibers, foam waste, rubber meal, rubber chips, foam glass granules or ground glass. The percentage filler 15 content is determined by the particular application and can make up as much as 85% by weight of the polyurethane binder. Where the fillers have high water contents, they may have to be dried in known manner before 20 mixing with the prepolymers.

The following Examples are intended to illustrate the invention 25 without limiting its scope in any way. In the Examples, all quantities are percentages by weight or parts by weight, based on the composition as a whole, unless otherwise stated.

Example 1 (Comparison Example)

30 Dehydrated castor oil, OH value 60

1,000 kg castor oil were introduced into a stirred tank reactor and, after the addition of 5 kg phosphorous acid, were heated in vacuo (15 - 20 torr) for 6 to 8 hours to a temperature of 240°C. The reaction was monitored by comparison with the refractive index of the product with the right specification and by determination of the OH value. When the required OH value was reached, the reaction mixture was rapidly cooled and the product was packed in containers as a light yellow liquid.

5 Product parameters:

10	OH value	~ 65 mg KOH/g
	acid value	< 2.0 mg KOH/g
	saponification value	~ 190 mg KOH/g
	iodine value	~ 120 g I/100 g

Example 2 (invention)

15 Transesterified castor oil, OH value 60

647 kg rapeseed oil raffinate (low-erucic rapeseed oil raffinate) and 380 kg filtered castor oil were mixed as preheated products (75°C) in a dry stirred vessel. After the addition of 185 g LiOH · H₂O, the reaction mixture was purged three times with nitrogen and, finally, heated with stirring to 240°C. The reaction was monitored by comparison with the refractive index of the product with the right specification. When the required refractive index was reached, the reaction mixture was rapidly cooled and the product was packed in containers as a light yellow liquid.

20 Product parameters:

25	OH value	~ 65 mg KOH/g
	acid value	< 2.0 mg KOH/g
	saponification value	~ 190 mg KOH/g
	iodine value	~ 100 g I/100 g

30 The three parts of Fig. 1 represent a comparison of the gel permeation chromatograms of the dehydration polyol and the

transesterification polyol with castor oil. It can clearly be seen that the transesterification polyol has far fewer low molecular weight and relatively high molecular weight components than the dehydration polyol. Accordingly, the gel permeation chromatogram of the transesterification polyol also does not differ as much from the castor oil chromatogram as that of the dehydration polyol.

Example 3 (Comparison Example):

380 kg crude MDI with a viscosity of 280 mPa.s were introduced into 10 a reactor under inert gas at 20°C. Dehydrated castor oil according to Example 1 with an OH value of 63 mg KOH/g was then added with stirring in a quantity of 227 kg. 0.5 kg dibutyl tin dilaurate and 0.65 kg DABCO 33 LV were then successively added to the vigorously stirred product. After 15 the temperature of the mixture had stopped rising, 389 kg polypropylene glycol with a molecular weight of ca. 4,000 were added. Lastly, 0.5 kg benzoyl chloride were added, after which the mixture was stirred for 10 minutes.

The prepolymer thus produced was brown in colour and slightly cloudy. The product had a viscosity of 18,500 mPa.s and an NCO content 20 of 10.0%.

Example 4 (invention):

The dehydrated castor oil of Example 3 was replaced by a transesterification polyol according to Example 2 with an OH value of 61 mg KOH/g. The other products and the production process were the same 25 as in Example 3.

This prepolymer was brown but not cloudy. It had a viscosity of 7,100 mPa.s and an NCO content of 10.2%.

CLAIMS

1. A polyol produced by transesterification of mixtures of castor oil and native triglycerides substantially free from OH groups selected from rapeseed oil, sunflower oil, new sunflower oil, soybean oil or mixtures thereof.
5
2. A polyol as claimed in claim 1, characterized in that the transesterification product has an OH value of less than 160 mg KOH/g to DIN 53240.
3. A polyol as claimed in claim 1 or 2, characterized in that an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide is used as catalyst for the transesterification.
10
4. Low-viscosity, substantially solventless polyurethane compositions containing reactive isocyanate groups obtainable by reacting the polyols claimed in claims 1 to 3, the stoichiometric excess of the isocyanate groups over the total of hydroxyl groups being from 1.3:1 to 7:1.
15
5. A polyurethane composition as claimed in claim 4, characterized in that difunctional or trifunctional polyethylene glycols, polypropylene glycols, polytetraethylene glycols, polybutylene glycols and/or copolymers thereof and/or polyester polyols and/or polycaprolactones are used as further polyols.
20
6. The use of the polyurethane composition claimed in at least one of claims 4 and 5, optionally together with plasticizers, fillers, rheology aids, pigments, antiagers and other auxiliaries and additives, as one-component or multicomponent adhesives, sealants, encapsulating compounds or coating compositions.
25

Amended Claims (09.10.2001)

1. A polyol produced by transesterification of mixtures of castor oil and native triglycerides substantially free from OH groups selected from rapeseed oil, sunflower oil, new sunflower oil, soybean oil or mixtures thereof, characterized in that the transesterification product has an OH value of less than 160 mg KOH/g to DIN 53240.
- 5 2. A polyol as claimed in claim 1, characterized in that an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide is used as catalyst for the transesterification.
- 10 3. Low-viscosity, substantially solventless polyurethane compositions containing reactive isocyanate groups obtainable by reacting the polyols claimed in claims 1 and 2 with polyisocyanates, the stoichiometric excess of the isocyanate groups over the total of hydroxyl groups being from 1.3:1 to 7:1.
- 15 4. A polyurethane composition as claimed in claim 3, characterized in that difunctional or trifunctional polyethylene glycols, polypropylene glycols, polytetraethylene glycols, polybutylene glycols and/or copolymers thereof and/or polyester polyols and/or polycaprolactones are used as further polyols.
- 20 5. The use of the polyurethane composition claimed in at least one of claims 3 and 4, optionally together with plasticizers, fillers, rheology aids, pigments, antiagers and other auxiliaries and additives, as one-component or multicomponent adhesives, sealants, encapsulating compounds or coating compositions.